

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭58—156084

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 06 N 3/14  
B 32 B 27/04  
27/12  
27/40

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7180—4F  
6921—4F  
6921—4F  
6921—4F

⑰ 公開 昭和58年(1983)9月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑱ シート状物

⑲ 特 願 昭57—37975  
⑳ 出 願 昭57(1932)3月12日  
㉑ 発 明 者 田中 裕  
岐阜県安八郡神戸町大字安次90  
0—1 東レ株式会社岐阜工場内  
㉒ 発 明 者 安藤克則

㉓ 発 明 者 井尻政夫  
岐阜県安八郡神戸町大字安次90  
0—1 東レ株式会社岐阜工場内  
㉔ 出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

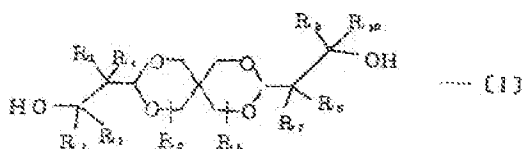
明 細 書

1. 発明の名称

シート状物

2. 特許請求の範囲

組織シートに(1)分子量が500以上の高分子  
ジエーテル、(2)有機ポリイソシアネート、及び(3)  
式(1)で示される化合物が含まれてなる延伸発  
酵、を反応させてなるポリウレタン弾性体を含  
風及びノ又は織布されてなるシート状物。



但し式中  $R_1 \sim R_{10}$  は、水素原子、 $O \sim$  の  
フルル基、 $C_1 \sim C_{10}$  のアルキル基、 $C_1 \sim$   
 $C_{10}$  のアリール基からなる群から選ばれる置  
換基であつて、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$ 、 $R_5$  と  $R_6$ 、  
及び/又は  $R_7$  と  $R_8$  はそれぞれ  $C_1 \sim C_{10}$  の環  
を形成していてもよい。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、風合、反撥弾性等の諸性質に優れ、  
しかもこれらの性質が染色、アイロンかけ、ブ  
レス等の熱処理を施しても損われないシート状  
物に関する。

繊維系とポリウレタン弾性体の組み合わせに  
よるシート状物はこれまで種々提案されてあり、  
特に人工皮革用途のすぐれた素材として、注目  
されてきた。人工皮革、とりわけスエード調人  
工皮革は、その優美な立毛外觀とすぐれた染色  
性による表面品位、触感、イージーケア性、多  
色性と染色堅牢度、輕快さ、加工性の良さ等  
の特長を持ち、天然品とは一風ことなつた優れ  
た衣料用素材として、広く好評を得ている。

しかし、スエード調人工皮革としては上記特  
長に加えて、しなやかさと適度な反撥弾性、強  
力及び高次加工の容易性等の高度な要求がなさ  
れている。これらの要求を満足する為ポリウレ  
タン弾性体の面からも種々の検討がなされてい  
るが、いまだこれらの要求をすべて満足するよ

特開明58-156881(2)

とを人工皮革が得られるに至っていない。即ち、高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート及び鎖伸長剤とからなるポリウレタン弾性体に対して、鎖伸長剤として種々の有機ジアミン類が提出されているが、ポリウレタンの溶液安定性や加工性、さらにシート状物の強力、変色等に関する問題がある。また鎖伸長剤に低分子ジオールを用いたものは、優れた強力を有するが、反撥弾性に劣り、適度な反撥弾性を与えるには、有機ポリイソシアネートの使用量を一定以下にするか、高分子ジオールの分子量を適当に小さくする必要があるが、こうした条件を満足したグリコール系ポリウレタン弾性体は軟化点が低くなり、従って高温での染色工程を要すると平滑性等の表面品位が悪くなり時には「破れ」の問題が生じ、また後加工中のアイロンかけやプレス加工等によっても風合を著しくそこねる等の問題を有する。

本発明者らは、柔軟で反撥弾性に優れ、優れた表面品位を有し、しかも染色、プレス、アイ

(3)

$R_1$ 、及び/又は  $R_2$  と  $R_3$  はそれぞれ  $O_1 \sim O_{12}$  の基を形成していてもよい。

本発明でえられたシート状物は、風合のしなやかさ、適度の反撥弾性と耐熱性、耐久性等に優れた性質を有し、しかもその製造品を、アイロンかけやプレス加工した際に、風合の硬化や軟化及び表面品位の劣化がみこりにくいという、従来の人工皮革では達成できなかった優れた特性を有している。かかる従来の人工皮革で達成できなかった前述の優れた諸性質を有する為には特定のポリウレタン弾性体と繊維シートとを組み合わせることによつて初めて達成されるのである。

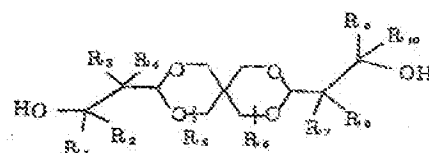
高分子ジオールと有機ポリイソシアネート及びグリコール系鎖伸長剤とを反応させてなるポリウレタン弾性体を製造し、該ポリウレタンを繊維シートに含浸及び/または塗布することは既知であり、一部の人工皮革で実用化されている。しかしかかる従来のグリコール系ポリウレタン弾性体を用いたシート状物は、優れた

(3)

ロン等の熱処理により、その優れた性質をそとをなない人工皮革用シート状物を得るべく、ポリウレタン弾性体の面から縦横検討を加えた結果本発明に至つたのである。

本発明の骨子は次の通りである。

繊維シートに(1)分子量が500以上の高分子ジオール、(2)有機ポリイソシアネート、及び(3)式(1)で示される化合物が含まれてなる鎖伸長剤とからなるポリウレタン弾性体が含浸及び/または塗布されてなるシート状物



但し式中  $R_1 \sim R_{10}$  は、水素原子、 $O_1 \sim O_{12}$  のアルキル基、 $O_1 \sim O_{12}$  のアラルキル基、 $O_1 \sim O_{12}$  のアリール基からなる群から選ばれる置換基であつて、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$ 、 $R_5$  と

(4)

強力を有するが適度な反撥弾性としなやかさに劣り、一方この欠点を克服するべく設計されたグリコール系ポリウレタン弾性体は軟化点が低く、染色時のトラブルや製造品のアイロンかけやプレス等により厚み、風合、表面品位の劣化がみこり、本発明の目的に合致したものでなかつた。

本発明者らは2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン-3, 9-ジエタノール及び/またはその誘導体を鎖伸長剤として用いたポリウレタン弾性体と繊維シートとを組み合わせたシート状物が、前述のような優れた強力、風合、表面品位、反撥弾性を持ち、しかも熱的特性に優れて、従つて染色工程で安定して加工でき、製品のアイロンかけやプレス加工等による硬化が少ないことを見出したのである。これは単にポリウレタン弾性体のみの性質からでは予測できず、繊維シートと複合してはじめてその優れた特性が発揮されるものである。

上記スピロ環を有するポリオールを分子鎖の中に含むポリウレタン弾性体は例えばU、S、P、

(6)

2, 845, 008 (1940) 等で既に公知であるが、本発明の複合繊維シートとの組み合わせやシート状物については全く記載や示唆はなく、ましてかかるシート状物の熱的安定性、反発弾性及び屈曲の保持性が向上する効果は予想できないことであつた。

本特級品のポリウレタン弾性体の構成成分となる多元アルコールとして、両末端に水酸基を有し、分子量500以上、好ましくは500~4000を有し、好ましくは70以下のものである。ポリエスチルグリコール、ポリエーテルグリコール、ポリエーテルエスチルグリコール、ポリアセチルグリコール、ポリブタジエングリコール等であり、その代表的なものとしては、ポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリカプロラクタングリコール、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリ

734

法によつて得られる様々なビニレント重合体のホ  
 リンシアンネート等である。好ましいのは有機  
 シンシアンネート類、さらに好ましいのは芳香  
 族有機シンシアンネートや脂環族有機シンシ  
 アンネート類である。シートの強度、反発弾  
 性、耐熱性から特に好ましくは、トルイレン  
 シンシアンネート、ジフェニルメタン-4,4'-  
 ディシンシアンネート、ジフェニルジメチルメ  
 タン-4,4'-ジシンシアンネート、ナフチレンジ  
 シンシアンネートまたはそれらの混合物である。

一定以上の張力、潤滑性、反酸率性及び充分な耐熱性と耐染色性のあるシート状物を得るためには、高分子レオールに対して該有機ジイソシアネートを170〜200モル当量、より好ましくは180〜190モル当量使用する。~~（表1参照）~~

本発明では、緩衝基剤として式(1)で示される化合物が用いられるが、R<sub>1</sub>、-R<sub>2</sub>が水素原子、O、-は、のアルキル基。特に水素原子、O、-のアルキル基から選ばれた化合物が好ましい。典型的には2、4、8、10-アトロキサン

1994

コール等あるいはこれらの混合物が使用される。

本発明に使用される有機ポリイソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、イソブロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等およびこれらの混合物よりなる有機ジイソシアネート、さらにまたこれらの有機ジイソシアネートとポリヒドロキシ化合物との反応生成物、有機ジイソシアネートの三量化によつて得られる様なイソシアネート含有物のポリイソシアネート、またはドイツ特許明細書第1101394号の方

188

ビロ [5, 5] ウンデカン-3,  $\alpha$ -ジエタノール,  $\beta$ ,  $\beta'$ -ジメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ [5, 5] ウンデカン-3,  $\alpha$ -ジエタノール,  $\beta$ ,  $\beta'$ -ジエチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ [5, 5] ウンデカン-3,  $\alpha$ -ジエタノール,  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ [5, 5] ウンデカン-3,  $\alpha$ -ジエタノール,  $\beta$ ,  $\beta'$ -ジメチル- $\beta$ ,  $\beta'$ -ジエチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ [5, 5] ウンデカン-3,  $\alpha$ -ジエタノール,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ [5, 5] ウンデカン-3,  $\alpha$ -ジエタノール,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\beta$ ,  $\beta'$ -ジエチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ [5, 5] ウンデカン-3,  $\alpha$ -ジエタノール,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -ヘキサメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ

1 2 3 4

特開昭58-156884(4)

(5, 5) ウンデカン-3, 9-ジエタノール、  
2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ  
(5, 5) ウンデカン-3, 9-ジエタノール等  
が好ましく、特に2, 4, 8, 10-テトラオキ  
サスビロ(5, 5) ウンデカン-3, 9-ジエタ  
ノール及び/または $\beta, \beta', \beta', \beta'$ -テトラメ  
タル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスビロ  
(5, 5) ウンデカン-3, 9-ジエタノール等  
が好ましい。より好ましくは、 $\beta, \beta', \beta', \beta'$ -  
テトラメタル-2, 4, 8, 10-テトラオ  
キサ(5, 5) ウンデカン-3, 9-ジエタノ  
ールである。

もちろんその他の2個や3個のヒドロキシル  
基及び/またはアミノ基を有する鎖伸長剤を併  
用してもよい。また所望の重合度に調節する為  
に、鎖のアミノ基及び/または水酸基を有する一  
価鎖伸長化合物が使用できる。

本発明のポリウレタン溶液としてはポリウ  
レタンを溶解しかつイソシアネート基と反応し

(11)

ジレンジアミン等の3価アミンやシラクリルジ  
シラン酸等の有機金属化合物を添加して  
も、もちろんけしつかえない。

もちろん上記方法に準じて、プレポリマーを  
合成し、必要に応じて適当な乳化剤を用いて水  
系溶液中で前述の鎖伸長剤で鎖伸長を行ない、  
ポリウレタンの水系エマルジョンを合成し、合  
成に用いる方法を採用される。機械的性質等に  
於て上記溶液型ポリウレタンには及ばないが、  
後に述べる如くシート状物を作製する上で有利  
である。

本発明のポリウレタン弾性体の溶液に、既に  
知られているがごとく、種々の酸化防止剤や紫外  
線吸収剤等の耐光剤、有機や無機の顔料、カー  
ボンブラック、酸化チタン、発熱調節剤等の  
添加剤を加えてもよい。

本発明における繊維シートとしては、不織布  
織物、編物あるいは、これらの複合体などがある。  
互易があつてもよい。繊維シートを構成す  
る繊維の種類は特に限定されない。すなわち、

(13)

ないものであれば特に限定されない。好ましく  
はジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミ  
ド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホス  
ホルアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジ  
メチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジ  
オキサソ等及び又はそれらの混合物である。

本発明のポリウレタン弾性体は、一般に行な  
われているごとく、高分子ジオール、有機ポリ  
イソシアネート及び鎖伸長剤、必要に応じて末  
端停止剤を一箇に加え反応させる事により得ら  
れる。また高分子ジオールと有機ポリイソシア  
ネートをあらかじめ反応させいわゆるプレポリ  
マーを合成し、しかる後に鎖伸長剤で伸長する  
いわゆるプレポリマー法を用いてもさしつかえ  
ない。

本発明のポリウレタンを合成する際、反応速  
度を促進する為に、例えばS. L. Reagen and  
K. O. Frisch, "Advances in Urethane Science  
and Technology," 1, (1971) Technomic,  
Pub. Co. Inc., に記載されている様なトリエ

(12)

合成繊維、再生繊維、天然繊維などいずれも適  
用するが、ポリアミド、ポリエステルなどの  
合成繊維が好ましい。

繊維の細度は、特に限定されないが、15デ  
ニール以下、好ましくは10デニール以下、よ  
り好ましくは5デニール以下であれば、シート状  
物の風合、柔軟性が向上する。

これらの繊維は、束状を形成しても、一本一  
本バラバラに存在していてもよい。

本発明では、極細繊維からなる繊維シートを  
適用するのが好ましいが、その極細繊維は、例  
えば混合繊維、混合紡糸繊維等の極細繊維発生  
型繊維から一部分を除去するか、機械的作用で  
各成分を剥離して得る方法、スーパーロー等  
の手段で直接極細繊維を得る方法等により製造  
する。

本発明のシート状物は、繊維シートに、本発  
明のポリウレタンを溶解または分散した液を含  
浸または塗布あるいは含浸および塗布し、湿式  
凝固または乾式固化する方法等により得られる。

(14)

本発明のシート状態は、発泡のポリウレタンを成形するため柔軟で適度の延伸弾性を有し、発泡、ブレン及びサイロン等の膨張剤により、その微れた気泡を均一に含むように構成を有するため人工皮革として、特に衣料用人工皮革として好適である。

すなわち、本發明のシート状物は、強度、適度な硬さ、~~さびに耐性~~、柔軟性及び風合を有する上、アイロン処理による、てかりや風合硬化が少なく、またプレス処理による厚み減少や風合の硬化が少なく、またバブリング（表面の小ぶくれ凸出）の発生がなく初期の優れた表面品位が多次加工により殆んど影響を受けず持続するものとする特長を有する。

以下に本発明を実施例により具体的に説明する。実施例におけるグート状物の評価方法としては、下記の測定法を用いた。

二、環境温度： $20 \times 20 \times 20$  の箱を材料とし、  
風速  $1 \sim 8$  m/sec、湿度  $70\% \sim 90\%$  の中で  
測定した。

1103

8分30秒、スチーム3秒、ペーキング5秒。  
スチーム3秒の條件で処理を行なつた。  
調査態列では以下の符号を用いた。

P12M6 ポリタトラメチレンオキシダリヨ  
ー

F O L 227 カブヲク トン グリ コール

F E A ポリエチレンアジベートジオール

M D E ジアエホルマタン-4, 4'-ジイ  
ソシアネート

[illegible]

2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 84

J. P. A. イノブエビルアールヨール

日 期 年 月 日 第 一 次 共 有 几 次 水 心 心 下 水 心

● 第四期

陽成分としてポリメチレンテラフタレート  
より、陽成分としてポリメチレン 50 部から  
より、3 倍に延伸した島数 1.6 本/フィヤム

3173

15-00000 (5)

柔軟性（クラーク法）：大栄科学精機社製  
Clark Softness Tester を用いて JIS  
L-1079-1976 の 6・22・3  
C 法（クラーク法）に準じた方法で、測定  
した。

軟化点：ポリウレタン弾性体の軟化点は、大  
学科学館機材部軟化点測定器を用いて、ポ  
リウレタン乾式膜（約200μ厚み）を2  
枚重ねにし、1mm直径のタングステン棒で  
100g荷重下、約10℃/minで昇温し  
その厚み変化の変曲点を軟化点とした。

アイロン処理：電熱アイロン（ヒートレスアイロン）を140℃に設定し（実質120℃程度）サフラン製アイロンカバーを使用し、アイロン台は布製アイロンカバーを外しパッドの状態で使用し、バキューム吸引を行ないながらアイロンがけをした。

プレス試験：東京製機製 JAK-670-SFu-Sing and collar molding pressing machine を用いて、温度 150℃、圧力 2

1 3 4 5

ントである、太さ3、4デニール、長さ51mm、  
クリンプ数15/インチの高分子配列体繊維を  
用い、カード、クロスランバー、ニードルパン  
チの各工程を渡し、見掛け厚0.170g/cm<sup>2</sup>の  
不織布を得た。該不織布にポリビニルアルコールの20%水溶液を塗布させ、乾燥後、パー  
ロエチレン中に浸漬してポリスチレンを溶解し  
て、極微細孔の束が結合した不織布を得た。

分子量が約2000のPTMG(70重量%)と3当量のMDIを反応させ、プレポリマーを得た後、DMFで50%に希釈しEG及びIPAを99:1のモル比で含む混合液を残存イソシアネート基に対して0.2当量添加し、30℃で20時間反応させた。ついで50%にDMFで希釈後、30℃で8時間反応させた。該PUの軟式模の軟化点は132℃であった。

該ポリウレタン弹性体のYとDとMの溶解率  
は前記不溶物を溶浸しロールで乾燥して溶剤の  
溶液を除去した後水中で1時間浸漬乾燥し、溶

1994

( 23 )

特許第156882(7)

特許補正書

昭和 57.9.1

特許庁長官 審判 決定

1. 審判の表示

昭和57年特許第156882号

2. 審判の名称

シート状物

3. 審判をする者

特許庁の審判官

所 東京市中央区日本橋区本町2丁目2番地  
名 株式会社 伊藤 洋行

代表取締役  
社長 伊藤 洋行

4. 審判命令の日付

昭和 57.9.1

5. 審判により追加する発明の数

なし

6. 審判の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および  
「発明の詳細な説明」の欄

7. 審判の内容

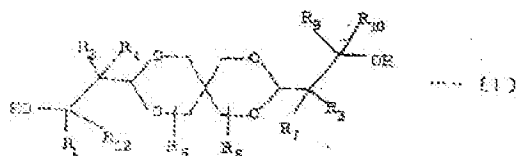
- (1) 「特許請求の範囲」を別紙の如く補正する。
- (2) 明細書第4頁：2行をよび第5頁：2行  
「 $C_{1-12}$ 」を「 $C_{1-12}^{*}$ 」とする。
- (3) 同第5頁：18～19行の  
「 $C_{1-12}$ のアラルキル基」を「メチル基、エチル基」とする。
- (4) 同第10頁：4行  
「 $\beta$ ,  $\beta'$ ジエチル」を「 $\beta$ ,  $\beta'$ ジエチル」とする。
- (5) 同第11頁：17～18行  
「一官能性」を「一官能性」とする。
- (6) 同第15頁：1行  
「3,4デニール」を「3,4デニール」とする。
- (7) 同第19頁：4行  
「4,5,6」を「4,5,6」とする。
- (8) 同21頁：1行比較例6のポリウレタン組成、有機ジイソシアネート/高分子ジオール（モル比）の数字  
「4,5」を「3」とする。

- 2 -

別紙

特許請求の範囲

「繊維シート状高分子量が500以上の高分子ジオール、(2)有機ジイソシアネート、及び(3)式(1)で表される化合物が含まれてなる繊維造膜を反応させてなるポリウレタン弾性体を含む繊維シート状物」



但し式中  $R_1 \sim R_{10}$  は、水素原子、 $C_{1-12}$  のアルキル基、 $C_{1-12}$  のアラルキル基、 $C_{1-12}$  のアリール基からなる群から選ばれた基であつて、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$ 、 $R_7$  と  $R_8$ 、及び/又は  $R_9$  と  $R_{10}$  はそれぞれ  $C_{1-12}$  の環を形成していてもよい。

Column 17, line 3 to column 19, line 17:

Furthermore, in the examples, the following abbreviations were used.

PTMG polytetramethylene oxyglycol

PCL polycaprolactone glycol

PEA polyethylene adipate diol

MDI diphenyl methane-4-4'-diisocyanate

EG ethylene glycol

SG  $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-2,4,8,10-tetraoxa(5,5)undecane-3,9-diethanol

IPA isopropyl alcohol

DMF N,N-dimethyl formamide

#### Example 1

A non-woven sheet having an apparent density of 0.170 g/cm<sup>3</sup> was obtained by using an islands-in-sea type fiber having 16 islands/filament drawn by 2.3 times, of a fiber thickness 3.4 denier, a length 51 mm and a number of crimps 15 crimps/inch, consisting of polyethylene terephthalate 50 parts as the island component and polystyrene 50 parts as the sea component, through respective steps of a card, a cross-lapper and a needle-punching. Said non-woven sheet was impregnated with 20% aqueous solution of polyvinyl alcohol, and after dried, the polystyrene was dissolved by immersing it into perchloroethylene to obtain a non-woven sheet in which ultra-fine fiber bundles are entangled.

PTMG having a molecular weight of about 2000 (70 wt%) and MDI of 3 times molar equivalent were reacted to obtain a prepolymer, and then it was diluted to 50% with DMF, added thereto a mixed liquid containing SG and IPA in a molar ratio of 99 : 1 in an amount of 0.97 molar equivalent with respect to the residual isocyanate group and reacted at 30°C for 20 hours. Next, after diluted to 30% with DMF, it was reacted at 30°C for 8 hours. A dried film of said PU had a softening point of 132°C.

The above-mentioned non-woven sheet was immersed in 13% solution of said polyurethane elastomer in DMF and squeezed by a roll to remove excess



solution and then wet coagulated for one hour in water, and the polyvinyl alcohol was removed by raising the bath temperature to 80°C to obtain a sheet-like article. The obtained sheet-like article was sliced into 1.1 mm and its surface was subjected to a buffing with a sand paper. The thickness of the sheet after buffing was made to 0.85 mm. This sheet was dyed with a dyeing liquid of 2% o.w.f. Kayaon Polyester Gray NG (disperse dye) under a condition at 125°C for one hour by a liquid flowing type high temperature and high pressure dyeing machine. By subjecting the obtained dyed sheet by a brush finishing, a napped sheet of the present invention having an apparent density of 0.261 g/cm<sup>3</sup> was obtained.

In Examples 2, 3 and also in Comparative Examples 1 to 5, sheet-like articles were obtained in the same way as Example 1, except using polyurethane elastomers synthesized with polyurethane compositions described in Table 1.

Softening points of the obtained polyurethanes and characteristics of the sheet-like articles are described in Table 1.

Table 1: Characteristics of Polyurethanes and Sheet-like Articles

|             | Composition of Polyurethane |     |     |     | Physical Characteristics of Sheet-like Product |                                                                            |     |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|-----------------------------|-----|-----|-----|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | (1)                         | (2) | (3) | (4) | (5)                                            | Initial Physical Characteristics After Ion Treatment After Press Treatment |     |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|             |                             |     |     |     | (6)                                            | (7)                                                                        | (8) | (9) | (10) | (11) | (12) | (13) | (14) | (15) | (16) | (17) | (18) |
| Example 1   | PTMG<br>(2000)              | MDI | SG  | 5   | 155                                            | 0.85                                                                       | 9.2 | 70  | 2.5  | 59   | O    | O    | O    | 0.15 | 62   | O    | O    |
| Comp. Ex. 1 | PTMG<br>(2000)              | MDI | EG  | 3   | 109                                            | 0.83                                                                       | 8.6 | 76  | 2.3  | 57   | O    | X    | Δ    | 0.32 | 73   | X    | Δ    |
| Comp. Ex. 2 | PTMG<br>(1000)              | MDI | EG  | 4.5 | 138                                            | 0.85                                                                       | 9.1 | 71  | 2.7  | 70   | Δ    | O    | X    | 0.18 | 70   | X    | Δ    |
| Example 2   | PCL<br>(2000)               | MDI | SG  | 5   | 155                                            | 0.86                                                                       | 8.0 | 70  | 2.2  | 60   | O    | Δ    | O    | 0.13 | 60   | O    | O    |
| Comp. Ex. 3 | PCL<br>(2000)               | MDI | EG  | 5   | 106                                            | 0.86                                                                       | 7.9 | 71  | 2.4  | 60   | O    | Δ    | Δ    | 0.35 | 75   | Δ    | Δ    |
| Comp. Ex. 4 | PCL<br>(1000)               | MDI | EG  | 4.5 | 142                                            | 0.87                                                                       | 8.0 | 68  | 3.0  | 75   | Δ    | Δ    | O    | 0.14 | 80   | X    | X    |
| Example 3   | PTMG50/PEA50<br>(2000)      | MDI | SG  | 3   | 139                                            | 0.83                                                                       | 7.9 | 75  | 2.1  | 57   | O    | O    | O    | 0.13 | 60   | O    | O    |
| Comp. Ex. 5 | PTMG50/PEA50<br>(2000)      | MDI | EG  | 4.5 | 108                                            | 0.83                                                                       | 7.8 | 79  | 2.1  | 57   | O    | O    | Δ    | 0.30 | 77   | Δ    | Δ    |

(1) to (18) of the above table respectively means:

(1) Polymer Diol (molecular weight)

(3) Chain Extender

(5) Softening Point of Polyurethane (°C)

(7) Strength, longitudinal (Kg/cm)

(9) 20% Modulus, longitudinal (Kg/cm)

(11) Hand

(13) Glossiness

(15) Thickness Decrease (mm)

(17) Hand

(2) Organic Diisocyanate

(4) Organic Diisocyanate/Polymer Diol (molar ratio)

(6) Thickness (mm)

(8) Elongation, longitudinal (%)

(10) Flexibility, Clark (mm)

(12) Surface Appearance

(14) Hand

(16) Flexibility, Clark (mm)

(18) Surface Appearance